

File 347:JAPIO Oct/1976-2001/Dec(Updated 020503)

(c) 2002 JPO & JAPIO

\*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.  
Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

Set	Items	Description
---	----	-----
?s	pn=(4175212 or 4331719)	
	1	PN=4175212
	1	PN=4331719
S1	2	PN=(4175212 OR 4331719)
?		
?t	1/9/all	

1/9/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03966619 \*\*Image available\*\*

METHOD FOR SYNTHESIZING FINE GRAIN OF HYDROXYAPATITE AND APPARATUS FOR SYNTHESIS

PUB. NO.: 04-331719 [ J P 4331719 A]

PUBLISHED: November 19, 1992 (19921119)

INVENTOR(s): TANIOKA TAKASHI

HOSOKAWA KAN

YASHIRODAI KEIZO

APPLICANT(s): KOBE STEEL LTD [000119] (A Japanese Company or Corporation),  
JP (Japan)

APPL. NO.: 03-130527 [JP 91130527]

FILED: May 02, 1991 (19910502)

INTL CLASS: [5] C01B-025/32

JAPIO CLASS: 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds)

JOURNAL: Section: C, Section No. 1045, Vol. 17, No. 176, Pg. 28, April  
06, 1993 (19930406)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To enable efficient production of hydroxyapatite having a homogeneous composition and a uniform grain size at a low cost by conveying a raw material solution of the hydroxyapatite with a bubbling gas and homogeneously feeding the solution as fine droplets into an alkaline solution.

CONSTITUTION: A phosphoric acid source, e.g.  $H_3PO_4$  and a calcium source, e.g.  $CaCl_2$  are prepared so as to provide 1.67 ratio (Ca/P). The resultant raw material solution 2 as fine droplets is jetted through a tube 4 of a double-pipe structure from the bottom of a reaction vessel 3 into an alkaline aqueous solution 1 with a bubbling gas (preferably nitrogen gas) as a carrier gas to synthesize the objective fine Grains of hydroxyapatite.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-331719

(43) 公開日 平成4年(1992)11月19日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 1 B 25/32

識別記号 庁内整理番号  
Q 7305-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-130527

(22) 出願日 平成3年(1991)5月2日

(71) 出願人 000001199  
株式会社神戸製鋼所  
兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号  
(72) 発明者 谷岡 隆  
神戸市須磨区東白川台3-14-3  
(72) 発明者 細川 完  
神戸市兵庫区菊水町8-4-12  
(72) 発明者 八代 慶三  
加古川市八幡町野村373-2  
(74) 代理人 弁理士 植木 久一

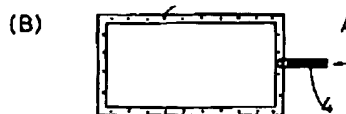
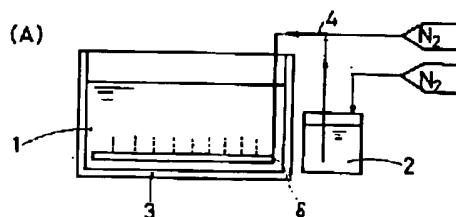
(54) 【発明の名称】 ヒドロキシアパタイト微粒子の合成方法および合成装置

(57) 【要約】

【構成】 本発明のヒドロキシアパタイト微粒子の合成方法は湿式法のひとつであって、原料溶液をバブリング用気体によって搬送し微細な液滴としてアルカリ溶液の入った反応槽内に均一に供給すると共に、前記バブリング用気体の吹込みによって反応槽内を均一に攪拌する方法である。また上記方法は原料溶液を微細な液滴としてバブリング用気体によって供給する合成装置を反応槽内

施することができる。

【効果】 化学量論組成ので粒子径のそろったヒドロキシアパタイト粉末を効率よく生産できるようになった。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 湿式法でヒドロキシアパタイト微粒子を合成するにあたり、原料溶液をバブリング用気体によって搬送し微細な液滴としてアルカリ溶液の入った反応槽内に均一に供給すると共に、前記バブリング用気体の吹込みによって反応槽内を均一に攪拌することを特徴とするヒドロキシアパタイト微粒子の合成方法。

【請求項2】 原料溶液を微細な液滴としてバブリング用気体と共に供給できる装置を反応槽内の下部に有することを特徴とするヒドロキシアパタイト微粒子の合成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はヒドロキシアパタイト微粒子の合成方法及び合成装置に関するものであり、詳しくは微細で結晶性の良好な高純度ヒドロキシアパタイト微粒子を合成するための方法及び装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ヒドロキシアパタイトの合成方法としては、下記の4種類の方法が知られている。

①乾式法： $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaHP}_4$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等を水蒸気中800℃以上の高温下に固相反応させる方法。

②湿式法： $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 等を含有する原料溶液をアルカリ水溶液中に供給して反応させる方法。

③水熱法： $\text{CaHP}_4$ をオートクレーブ中で300℃以上、かつ数百気圧下に長時間反応させ、大きな結晶を得る方法。

④固体-水系法： $\text{CaHP}_4$ と $\text{CaCO}_3$ から溶解度の小さいヒドロキシアパタイトを析出させる方法。

【0003】 しかし上記方法の中で①及び③の方法は高温高压に耐える反応容器が必要であるため、設備費が高くなるという欠点があり、④の方法は反応速度が遅いので、反応を完了させて収率を上げるためには高温で長時間反応させる必要があるという欠点がある。

【0004】 一方②の方法は特別な容器を必要とせず、しかも反応速度の速い方法であるが、反応が急激に進む傾向があり均一な合成環境を維持する上では困難であ

期待できず、また攪拌動力が増加するとともに攪拌装置が大きくなり合成装置も大型化する。更に合成は不純物の混入を防ぐため密閉系で行われるが、攪拌速度の増加により軸受部のシールが困難になるとともに磨耗による不純物の混入が起こり、純粋なヒドロキシアパタイトの合成は難しい。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上の様な状況に鑑みてなされたものであって、湿式法を改良することによって、均一組成で粒子サイズの揃ったヒドロキシアパタイトを効率良く安価に合成できる方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決することのできた本発明のヒドロキシアパタイト微粒子の合成方法は、湿式法でヒドロキシアパタイト微粒子を合成するにあたり、原料溶液をバブリング用気体によって搬送し微細な液滴としてアルカリ溶液の入った反応槽内に均一に供給すると共に、前記バブリング用気体の吹込みによって反応槽内を均一に攪拌することに要旨がある。また上記方法を実施する上で好適な装置は特に制限されるものではないが、原料溶液を微細な液滴としてバブリング用気体と共に供給できる装置を反応槽内の下部に有する合成装置を用いることにより容易に実施することができる。

## 【0007】

【作用】 本発明は湿式法の改良法であって、リン酸源（例えば $\text{H}_3\text{PO}_4$ ）とカルシウム源（例えば $\text{CaCl}_2$ ）をCa/Pが化学量論比の1.67になるように調合した原料溶液を、バブリング用気体をキャリアガスとして搬送することにより、微細な液滴としてアルカリ水溶液中へ供給されることとなったので、アルカリ溶液中へ均一に供給することができる。その結果反応条件を均一なものとし、均一組成で且つ粒子サイズの揃ったヒドロキシアパタイトを効率良く生成することができる。

【0008】 以下更に詳しく説明する。本発明の原料溶液を調合する際に用いられる原料は特に限定されるものではないが、通常用いられているリン酸源、カルシウム源

り、Ca/P=1.67の化学量論比を均一に示す結晶を再現性良く得ることが難しいという欠点がある。反応後の熟成時間を長くして未反応物を少なくし、化学量論比に近づけることも考えられるが、粒子径の不均一なものしか得られず、反応時間が長くなり生産性も低くなる。そこで反応溶液濃度を低く抑えて上記問題を克服することも試みられているが、合成量が少なくなるので生産性向上にはつながらない。また均一な合成雰囲気を得るために、たとえば反応槽に取りつけた攪拌機の攪拌速度を高くして均一に混合をすることが試みられるが、湿式法での合成反応は非常な短時間で終了するのでその効果はあまり

40  $\text{H}_3\text{PO}_4$ を用いた場合の反応式は下記のとおりである。 $10\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 20\text{KOH} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 20\text{KCl} + 18\text{H}_2\text{O}$ 従って $\text{CaCl}_2$  10モルに対して $\text{H}_3\text{PO}_4$  6モルを完全に反応させることにより、Ca/Pが化学量論比(1.67)であるヒドロキシアパタイトを得ることができる。

【0009】 バブリングにより攪拌されたアルカリ溶液中に、上記原料溶液を微細な液滴として供給することにより、原料溶液は同一環境下に同一条件で添加されることとなり、また添加後直ちに反応が終了するので、粒子径にバラツキが少なくしかも化学量論組成のヒドロキシアパタイト微粒子を効率良く製造することができる。

【0010】上記目的を達成するためには、原料溶液は粒子径をおよそ0.5 $\mu$ m以下の微細な液滴とすることが好ましい。液滴の粒子径が大き過ぎる場合には、得られるヒドロキシアパタイト微粒子の粒子径にバラツキが出やすい。また原料溶液はバブリング用気体と共に供給することにより、攪拌下に供給されることとなる。上記の様な状態で供給するためには、孔径が0.5mm以下の気泡発生装置によりバブリングさせつつ、噴出孔より原料溶液を噴出させることにより容易に目的を達成することができる。

【0011】バブリング用気体としては $N_2$ あるいは空気などの気体を適宜用いることができるが、空気を用いる場合には空気に含まれる $CO_2$ を取り込んだアパタイトが合成される傾向があり、純粋なヒドロキシアパタイトを合成するためには、 $N_2$ ガスを用いることが望ましい。バブリング用気体および原料溶液の供給を調整することにより、原料溶液の粒子径は調節可能である。種々の実験結果より、気体の供給圧は1.0～5.0kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは3.0kg/cm<sup>2</sup>、原料溶液の供給圧は1.0kg/cm<sup>2</sup>以\*

\*下、好ましくは0.5kg/cm<sup>2</sup>に設定される。更に例えば図1に示される様な2重管構造の内管部に気体を通り、外管部に原料溶液が通る供給部を有する構造の反応装置を用いて実施することにより、原料溶液は気体により混合されより均一な状態となる。

【0012】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することはすべて本発明の技術範囲に包含される。

#### 10 【0013】

【実施例】実施例1～3

$CaCl_2$ と $H_3PO_4$ とを2.5リットルの25℃の純粋あるいはイオン交換水中に下記表1に示す所定量を溶解し原料溶液とした。 $KOH$ を17.5リットルの70℃の純水あるいはイオン交換水中に表1に示す所定量を溶解しアルカリ溶液とした。

【0014】

【表1】

実施例No.	$CaCl_2$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$H_3PO_4$ (mol/dm <sup>3</sup> )	$KOH$ (mol/dm <sup>3</sup> )	Ca/P
1	0.3	0.18	0.6	1.67
2	1.0	0.6	2.0	1.67
3	1.5	0.9	3.0	1.67

【0015】反応に用いた装置を図1に示す。原料溶液2は、ステンレスの密閉容器に入れ0.5kg/cm<sup>2</sup>で加圧して前記アルカリ水溶液1中に液滴化して添加した。二重管構造のチューブ4から構成された原料供給部は、アルカリ溶液の入った反応槽3の底部に浸漬した。二重管構造のチューブの内管には $N_2$ ガスを1～5kg/cm<sup>2</sup>で加圧して供給し、外管には原料溶液を供給した。その結果原料溶液は $N_2$ ガスとともに、二重管構造のチューブの外管の表面に設けられた0.5mm以下の大きさのノズル孔5よりアルカリ溶液中に微細な液滴として供給された。

【0016】反応容器は、恒温水槽を用い70℃にコントロールして合成をおこなった。酸性溶液を全量供給後、

ドロキシアパタイトであった。

【0017】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、化学量論比で粒子径のそろったヒドロキシアパタイト粉末を効率よく生産できる方法を提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)は本発明合成装置の概略説明図、(B)は原料供給部の平面図、(C)は(B)のAより見た二重管構造のチューブの断面図である。

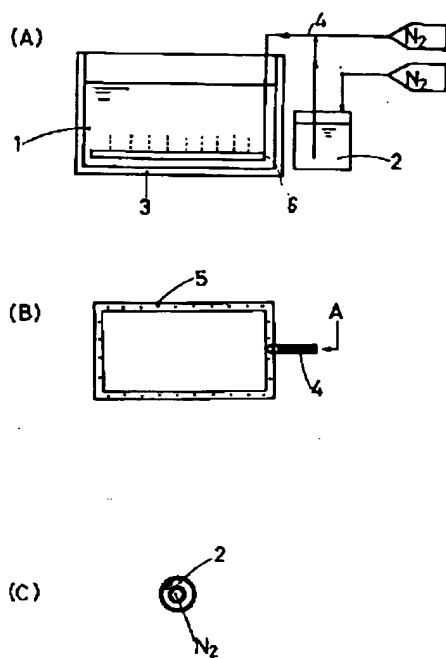
【図2】実施例で得られたヒドロキシアパタイトのX線回折ピークパターンを示す図である。

【符号の説明】

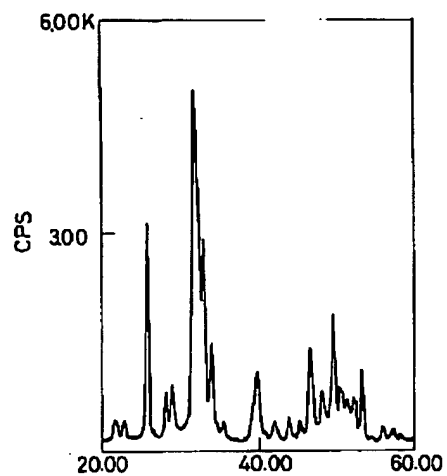
粉末X線回折により同定したところ、純粋なヒドロキシアパタイトが合成されていた。図2にX線回折ピークパターンを示す。また、ICP発光分光分析によりCa/Pが1.67の化学量論比のヒドロキシアパタイトであることを確認した。更に懸濁液を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した結果、0.05～0.10 $\mu$ mの微細で均一なサイズのヒ

- 40 2 原料溶液  
3 反応槽  
4 二重管構造のチューブ  
5 ノズル孔  
6 原料供給部

【図1】



【図2】



【参考写真】

